

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-234706

(43)Date of publication of application : 24.08.1992

(51)Int.Cl. G02B 5/20

H01L 21/302

H04N 5/335

(21)Application number : 03-205237 (71)Applicant : POLAROID CORP

(22)Date of filing : 15.08.1991 (72)Inventor : NEEDHAM

CHRISTOPHER R

CHIULLI CARL A

CLARK STEPHEN F

(30)Priority

Priority number : 90 595211 Priority date : 10.10.1990 Priority country : US

(54) FILTER, ITS PRODUCTION AND SOLID-STATE IMAGE DEVICE FORMED
BY USING THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To form an optical filter on a substrate like that of a solid-stage
image device.

CONSTITUTION: The substrate 10 like that of the solid-stage image device is provided thereon with a layer 12 of an absorptive material, a layer 24 of a barrier material and a layer 16 of a photoresist material in this order. The photoresist is exposed imagewise and is developed, by which the regions of the barrier layer under the selected regions of the photoresist layer are exposed. The exposed regions of the barrier layer are etched away to expose the regions of the absorption layer thereunder. This coated substrate is subjected to reactive ion etching under the etching conditions of the first set under which this layer is not substantially etched. The substrate is thereafter subjected to reactive ion etching under the second etching conditions, by which the residual regions of the photoresist layer and the exposed regions of the absorption layer are etched away and filters are formed on the substrate. This method may be repeated by using different dyes in order to form the multicolor filters. The adhesion of the additional dyes by another methods is equally satisfactory.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's
decision of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against

examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-234706

(43) 公開日 平成4年(1992)8月24日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 B 5/20	1 0 1	7724-2K		
H 0 1 L 21/302		J 7353-4M		
H 0 4 N 5/335		V 8838-5C		

審査請求 未請求 請求項の数14(全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平3-205237	(71) 出願人	590002921 ボラロイド コーポレイション アメリカ合衆国マサチューセッツ州ケンブリッジ、テクノロジー スクウェア 549
(22) 出願日	平成3年(1991)8月15日	(72) 発明者	クリストファー アール、ニードム アメリカ合衆国マサチューセッツ州ビバリー、マツキンリー アベニュー 25
(31) 優先権主張番号	5 9 5 2 1 1	(72) 発明者	カール エイ、チウリ アメリカ合衆国マサチューセッツ州ランドルフ、オーチャード ストリート 50
(32) 優先日	1990年10月10日	(74) 代理人	弁理士 浅村 皓 (外3名)
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フィルター、その製造方法およびそれを使用した固体イメージ装置

(57) 【要約】 (修正有)

フィルターが形成される。

【目的】 固体イメージ装置のような基体の上に光学フィルターを形成する方法を提供する。

【構成】 固体イメージ装置のような基体上に、吸収材料の層、バリヤ材料の層、そしてフォトレジスト材料の層を順に設ける(図1 A)。フォトレジストを像露光し、そして現像し、それによって、フォトレジスト層の選択された領域の下のパリヤ層の領域を標出させる(図1 B)。パリヤ層の標出領域をエッチング除去してその下の吸収層の領域を標出させるがそれを実質的に食刻しない第一組のエッチング条件下で、この被覆基体を反応性イオンエッチングする(図1 C)。それから、第二のエッチング条件下で反応性イオンエッチングし、それによって、フォトレジスト層の残留領域と吸収層の標出領域をエッチング除去して基体上にフィルターを形成する(図1 D)。多色フィルターを形成するには、異なる染料を使用してこの方法を繰り返してもよいし、又は米国特許第4, 8 0 8, 5 0 1 号に記載されているようなその他の方法によって追加の染料を付着させてもよい。

【効果】 材料の選択が広がると共に、優れた品質のフ

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基体上にフィルターを形成する方法であって、基体の上に、予め定められた吸収および透過の特性を有する吸収材料の層を設け、吸収材料の層の上に重ねられたフォトレジスト材料の層を設け、フォトレジスト材料の層を像露光し、そしてその露光済み層を現像してその露光領域または非露光領域どちらかを除去することを含む前記方法において、吸収材料の層とフォトレジスト材料の層との間にバリア材料の層を設け、バリア材料は第一組のエッチング条件下では吸収材料よりも反応性イオンエッチング感受性であるが、吸収材料がエッチング感受性である第二組のエッチング条件下では反応性イオンエッチング抵抗性であり、こうして、露光済みフォトレジスト材料が現像されたときには、フォトレジスト材料の除去領域の下にあるバリア層の領域が露出するようにし、フォトレジスト材料の残留領域は第一組のエッチング条件下では反応性イオンエッチングに抵抗性であるが、第二組のエッチング条件下では反応性イオンエッチングに感受性であり、この被覆基体を第一組のエッチング条件下で反応性イオンエッチングし、それによって、バリア層の露出領域をエッチング除去して吸収層の選択領域を露出させるが、フォトレジスト材料の残留領域をエッチング除去せず、かつ吸収層の露出領域も実質的にエッチング除去せず、そして被覆基体を第二組のエッチング条件下で反応性イオンエッチングし、それによって、フォトレジスト層の残留領域および吸収層の露出領域をエッチング除去し、そしてそれによって基体上にフィルターが形成されることを特徴とする、前記方法。

【請求項2】 バリア材料が少なくとも1種の珪素化合物を含むことを特徴とする、請求項1の方法。

【請求項3】 バリア材料がポリシラン、ポリシロキサン、有機珪素化合物、シリカおよび窒化珪素のうちの少なくとも一つを含むことを特徴とする、請求項2の方法。

【請求項4】 第一組のエッチング条件が少なくとも1種のフッ素化合物の使用を含むことを特徴とする、請求項1～3のいずれか一項の方法。

【請求項5】 フッ素化合物が六フッ化硫黄および三フッ化窒素のうちの少なくとも一つを含むことを特徴とする、請求項4の方法。

【請求項6】 第二組のエッチング条件が酸素の使用を含むことを特徴とする、請求項1～5のいずれか一項の方法。

【請求項7】 少なくとも一方の組のエッチング条件が低圧方向性プラズマ食刻を含むことを特徴とする、請求項1～6のいずれか一項の方法。

【請求項8】 こうして形成されたフィルターが、下記工程：フィルターの上にポジティブ型フォトレジストおよび第二染料を含む染料／フォトレジスト組成物の層を

(2)

特開平4-234706

2

設け、第二染料は吸収材料の吸収特性とは異なる吸収特性を有し、かつポジティブ型フォトレジストの溶剤中に可溶性であり、第二染料／フォトレジスト層を像露光し、そしてこの露光済み層をその露光領域を除去するフォトレジスト用現像剤で現像し、第二染料は第二染料／フォトレジスト組成物の10重量%を越えて構成しており、第二染料／フォトレジスト組成物の露光波長で実質的に非吸収性であり、かつ、組成物と実質的に同じ極性を有している、を含む方法によって処理され、それによって、少なくとも2色の異なる色の離散領域を有するフィルターが形成されることを特徴とする、請求項1～7のいずれか一項の方法。

【請求項9】 請求項1に規定されている工程に黄色染料を使用し、そして請求項8に規定されている工程にシアン染料を使用することを特徴とする、請求項8の方法。

【請求項10】 請求項8に規定されている工程を2回繰り返して少なくとも3色の異なる色を有するフィルターを形成することを特徴とする、請求項8の方法。

【請求項11】 請求項1に規定されている工程に黄色染料を使用し、そして請求項8に規定されている工程の2回繰り返しのシアン、およびシアンおよびマゼンタ染料を使用することを特徴とする、請求項10の方法。

【請求項12】 請求項1～11のいずれか一項の方法によって形成されたフィルター。

【請求項13】 第一染料を含む吸収材料とその吸収材料の上に重ねられたバリア層とから形成された複数の第一領域と；第一染料の吸収特性とは異なる吸収特性を有する第二染料を含む複数の第二領域とを含むカラーフィルターであって、吸収材料は酸素反応性イオンエッチングによって容易に食刻されること、珪素豊富種を含むバリア層は酸素反応性イオンエッチング抵抗性であるが含フッ素プラズマによって容易に食刻されること、および第二領域の少なくとも一つは第一領域の少なくとも一つと重なり合って、第一染料と第二染料とをバリア層によって分離した状態で重なり合う領域を少なくとも一つ形成していることを特徴とする、前記カラーフィルター。

【請求項14】 像形成表面の少なくとも一部が請求項12または13のフィルターで覆われている固体イメージ装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はフィルター、フィルターの製造方法、およびフィルターを付与された固体イメージ装置（Imager）に関する。本発明は特に、カラーフィルターに関する。

【0002】 電荷結合素子のような固体イメージ装置を使用してカラー像記録を得るには、多色ストライプまたはモザイク形態の光学フィルターが用いられている；多くの場合、これらフィルターは固体イメージ装置の感光

3

性表面に直接形成されている。かかるフィルターは通常、2色または3色の異なる色を有する要素をもって提供される。(ここで使用されている用語「色を有する」は「特定波長の電磁放射線を透過する」ことを意味し、そして必ずしも可視放射線を意味しない。従って、本発明の3色カラーフィルターはそれら全てが人間の目に見えない紫外線の3種類の異なる波長を透過する要素を有していてもよい。)たとえば、2色カラーフィルターは一部が重なり合う黄色要素とシアン要素を有していてもよく、重なり合った領域は実際には緑色の要素を提供する。3色カラーフィルターは代表的には、赤と緑と青、またはシアンと黄とマゼンタの各要素を有する。

【0003】かかるフィルターの製造については多数の方法が従来記載されている。たとえば、米国特許第4,239,842号には、電荷結合素子のような半導体層上に、サブコート、ポリマー媒染剤、およびフォトレジストを順に付着させることによるカラーフィルターアレイの製造方法が記載されている。フォトレジスト層を露光し現像してマスを形成し、それから、フォトレジスト中の開口を通して染料をポリマー媒染剤の中に熱転写する。最後に、フォトレジストを剥離する。

【0004】米国特許第4,565,756号には、基体上に透明層を設け、透明層中に離隔領域(溝または染料不浸透性領域)によって隔てられたフィルター要素パターンを写真平版によって形成し、透明層上にバリヤ層を設け、バリヤ層中に第一フィルター要素系の場所に対応する開口パターンを写真平版によって形成し、これら開口を通して第一フィルター要素系を染色し、そして最後にバリヤ層を除去し、それから、このプロセスにおけるバリヤ層の形成とその後の各工程を別の色のために繰り返すことによって形成されたカラーフィルターが記載されている。

【0005】集積電気回路の製造や平版印刷に必要とされる微細な線やその他画素を作製するための様々な技術も開発されている。たとえば、米国特許第3,873,361号には、a)非感光性になるようにベーキングされたフォトレジスト(ポリマー)層;b)金属層;c)第二フォトレジスト層を付着させ、それから第二フォトレジスト層を露光し現像してマスクを形成し、このマスクを介して露光領域の金属層をエッチングし、こうして形成された金属マスクを使用して露光領域のポリマー層を好ましくはスパッターエッチングによって除去し、この底部ポリマー層の除去されている領域に金属膜を付着させ、そして最後に通常のリフトオフ溶剤法によって残留領域の金属層と底部ポリマー層を除去することによる、集積回路用薄膜の製造方法が記載されている。

【0006】米国特許第4,428,796号には集積回路の製造が記載されている。まず珪素基体上にポリイミド材料、二酸化珪素、およびポジティブ型フォトレジストの各層を塗布する。フォトレジストを露光し現像す

(3)

特開平4-234706

4

る。プラズマまたは反応性イオンエッチングを使用して、フォトレジストが除去されている領域の二酸化珪素をエッチング除去する。それから、異なるプラズマを使用して、二酸化珪素が除去されている領域のポリイミドをエッチングする。所定材料(代表的には導電性である)を基体上に配置すると、所定材料の離散部がポリイミド層中の孔の中および二酸化珪素の上面(フォトレジスト層は第二エッチング中に消滅している)に形成される。それから、残留領域のポリイミド層をその上の二酸化珪素および所定材料の層と一緒に、加熱、溶剤処理、および超音波処理によって剥離除去する。

【0007】米国特許第4,891,303号には集積回路加工物をパターン化する方法が記載されており、その方法は有機材料の第一層を加工物表面上にその実質的に平坦な外表面を可能にするのに十分な深さで形成することを包含する。第一層上に第二ポリシラン系レジスト層をスピン法で付着させる。第二層上に第三解像層を付着させる。解像層を標準的な手法によって、選択的に露光し、そして現像する。解像層のパターンは深い紫外線露光を使用するか又はフッ素系反応性イオンエッチング(RIE)食刻によってポリシラン層に転写される。この後に、パターンを加工物の表面に転写するための酸素系RIE腐食が続く。

【0008】同様の3層型フォトレジストシステムはオウツール(O' Tool)他の「吸収性染料を利用した写真平版用マルチレベルレジスト;模造および実験(Multilevel resist for photolithography utilizing an absorbing dye; simulation and experiment)」,ザ・インターナショナル・ソサイエティ・フォー・オブチカル・エンジニアリング(SPIE)第275巻、セミコンダクター・マイクロリソグラフィ(VI(1981)(かかるシステムを集積回路の製造に使用することを論じている);パラシュザック(Paraszcza)他の「多層レジスト加工の化学的および物理的特徴(Chemical and Physical aspects of multilayer resist processing)」SPIE第920巻、アドバンシズ・イン・レジスト・テクノロジー・アンド・プロセッシングV(1988);およびアンダーヒル(Underhill)他の「3層フォトレジストシステムにおけるバリヤ層としての酸化珪素(Silicon oxynitride as a barrier layer in a 3-layer photoresist system)」,SPIE第539巻、アドバンシズ・イン・レジスト・テクノロジー・アンド・プロセッシングII(1985)に記載されている。

【0009】1982年1月9日発行の特開昭57-4012号には基体上にフィルターを形成する方法が記載

5

されており、その方法は基体上に着色吸収材料の層を設け；吸収材料の層の上に重ねられたフォトレジスト材料の層を設け；フォトレジスト材料の層を像露光し；そしてこの露光済み層を現像してその露光領域または非露光領域どちらかを除去することを含む。吸収層の露光部分をプラズマエッチングによって食刻し、それからフォトレジストを除去し、第二の着色吸収層およびフォトレジスト層を適用し、そしてこのプロセスを繰り返す。

【0010】米国特許第4,808,501号には、

(a) 支持体上に、ポジティブ型フォトレジストおよびフォトレジスト用溶剤中に可溶性である染料を含む組成物で層を形成し；(b) 層の予め定められた部分を放射線露光して露光領域の塗膜の溶解度を増加させ；(c) 露光領域を現像してフィルター要素パターンを形成し；そして(d) これら工程を、組成物中に異なるカラー染料を使用して、繰り返すことによって、電荷結合素子のような支持体上にカラーフィルターを形成する方法が記載されている。ここでは、組成物の乾量の10重量%を越す染料成分は組成物の露光波長で実質的に非吸収性であり、そして具体的フィルター要素のための予め定められた吸収特性を与え、そして染料は組成物と実質的に同じ極性を有している。

【0011】米国特許第4,808,501号に記載されている方法は優れた結果をもたらす。しかしながら、この方法は染料が組成物の露光波長で実質的に非吸収性であることを要求し、そしてこのことは或る市販のフォトレジストによる黄色フィルター要素の形成を困難にさせる。多くの市販ノボラックフォトレジストは436nmの水銀灯のG線を使用する露光に向くように設計されており、そして黄色染料はこの線を強く吸収する傾向がある。従って、これら黄色染料は、米国特許第4,808,501号の方法に要求される非常に高い濃度で使用された場合に、非常に長い露光時間を必要とする。何故ならば、フォトレジスト中の高濃度の黄色染料はフォトレジストを露光するのに使用される436nmの光を大量に吸収するからである。

【0012】本発明によって提供される、基体上にフィルターを形成する方法はフォトレジスト組成物に組み入れるのに適合する染料の使用を要求しないので、フォトレジストの露光波長で強く吸収したり又はノボラックポジティブプロセスを化学的に破壊したりする染料と共に使用できる。本方法は単独で使用して多色フィルターを形成することも可能であるし、また、或る色のフィルター要素を本方法によって形成した後一つまたはそれ以上の色のフィルター要素を米国特許第4,808,501号の方法を使用して形成することも可能である。本方法は固体イメージ装置に有害な条件を要求しないので、固体イメージ装置の上に直接にフィルター要素を形成するのに特に有効である。本発明はまた、フィルター要素が固体イメージ装置の感光性要素と正確に整合し、かつ

6

異なる色のフィルター要素間の望まない重なり合いが殆どないか又は全くない高品質のフィルターを提供することができる。

【0013】本発明は基体の上にフィルターを形成する方法を提供するが、この方法は、(イ) 基体の上に、予め定められた吸収および透過の特性を有する吸収材料の層を設け；(ロ) 吸収材料の層の上に重ねられたフォトレジスト材料の層を設け；(ハ) フォトレジスト材料の層を像露光し、そしてこの露光済み層を現像してその露光領域または非露光領域どちらかを除去することを含む。本発明の方法は、(1) 吸収材料の層とフォトレジスト材料の層との間にバリア材料の層を設け、バリア材料は第一組のエッチング条件下では吸収材料よりも反応性イオンエッチングに感受性であるが、吸収材料がエッチング感受性である第二組のエッチング条件下では反応性イオンエッチングに抵抗性であり、そのようにして、露光済みフォトレジスト材料が現像されたときには、フォトレジスト材料の除去領域の下にあるバリア層の領域が露出するようにし、フォトレジスト材料の残留領域は第一組のエッチング条件下では反応性イオンエッチング抵抗性であるが、第二組のエッチング条件下では反応性イオンエッチング感受性であり；(11) この被覆された基体を第一組のエッチング条件下で反応性イオンエッチングし、それによって、バリア層の露出領域をエッチング除去して吸収層の選択領域を露出させるが、フォトレジスト材料の残留領域をエッチング除去せず、かつ吸収層の露出領域も実質的にエッチング除去せず；そして(111) 被覆基体を第二組のエッチング条件下で反応性イオンエッチングし、それによって、フォトレジスト層の残留領域および吸収層の露出領域をエッチング除去し、そしてそれによって基体上にフィルターが形成されることを特徴とする。

【0014】本方法の各工程は少なくとも2色の離散領域を有するフィルターを形成するために一回またはそれ以上の回数繰り返されてもよい。代わりに、或る色(好ましくは黄色)のフィルター要素を本発明によって形成し、こうして形成されたフィルターを、下記の工程を含む方法によって処理してもよい：(a) フィルター上に、ポジティブ型フォトレジストおよび第二染料を含む染料/フォトレジスト組成物の層を設け、第二染料は吸収材料の吸収特性とは異なる吸収特性を有し、かつポジティブ型フォトレジストの溶剤中に可溶性であり；そして(b) 第二染料/フォトレジスト層をパターン像露光し、そしてこの露光済み層をその露光領域を除去するフォトレジスト用現像剤で現像し、(c) 第二染料は第二染料/フォトレジスト組成物の10重量%を越えて構成しており、第二染料/フォトレジスト組成物の露光波長で実質的に非吸収性であり、そして組成物と実質的に同じ極性を有し、(d) それによって、少なくとも2色の異なる色の離散領域を有するフィルターが形成される。

7

【0015】第一の色を本発明の反応性イオンエッチング法によって付着させた後に、異なる色の一つまたはそれ以上のその他染料を上記米国特許第4,808,501号に記載の方法によって付着させるタイプの、本方法の変形は以後、本発明の「ハイブリッド方式」と称する。

【0016】最後に、本発明は、第一染料を含む吸収材料とその吸収材料の上に重ねられたバリヤ層とから形成された複数の第一領域と；第一染料の吸収特性とは異なる吸収特性を有する第二染料を含む複数の第二領域と；とを含むカラーフィルターを提供する。

【0017】本発明のフィルターは、吸収材料は酸素反応性イオンエッチングによって容易に食刻むされること、珪素豊富種を含むバリヤ層は酸素反応性イオンエッチング抵抗性であるが含フッ素プラズマによって容易に食刻されること、および第二領域の少なくとも一部は第一領域の少なくとも一つと重なり合って、第一染料と第二染料とがバリヤ層によって分離されている状態で少なくとも一つの重なり合う領域を形成していることを特徴とする。

【0018】先に述べたように、本発明の方法においては、基体の上に吸収材料、バリヤ材料およびフォトレジスト材料の逐次層を設けることをもって、基体上にフィルターが形成される。フォトレジストはポジティブ型フォトレジストであってもよいし又はネガティブ型フォトレジストであってもよい。フォトレジストをパターン線露光し、そして露光済み層を現像してその露光領域または非露光領域どちらかを除去し、それによって、フォトレジスト材料が除去された領域の下層のバリヤ層の領域を露出させる。吸収材料、バリヤ材料、およびフォトレジストは、吸収材料および現像後に残留したフォトレジストの領域が第一組のエッチング条件下では反応性イオンエッチング抵抗性であるが、第二組のエッチング条件下では反応性イオンエッチング感受性であり、同様に、バリヤ材料が第一組のエッチング条件下では反応性イオンエッチング感受性であるが、第二組のエッチング条件下では反応性イオンエッチング抵抗性であるように、選択されている。それから、第一の反応性イオンエッチングは第一組のエッチング条件下で、形成すべきフィルターの全領域をわたって行われ、それによって、バリヤ層の露出領域を除去し、そしてその下の吸収層の部分を露出させるが、吸収層を実質的にエッチングしない。それから、第二反応性イオンエッチング（またはイオンエッチング工程の組合せ）はフォトレジスト材料の残留領域および吸収層の露出領域を除去し、それによって、基体上にフィルターを生じる。

【0019】本方法における第一の反応性イオンエッチング工程中に、吸収層の露出領域がいくらかエッチングされることは、吸収層のこのエッチングが最終フィルターにおける吸収層の所定の吸収/透過特性に影響するほ

(5)

8

特開平4-234706

ど大きくない限り、許容できる。実際には、本方法はバリヤ材料を速くても吸収材料の約1.5倍に過ぎない速さでエッチングする第一組のエッチング条件を使用して満足に実施できる。対称的に、第二反応性イオンエッチング工程では、吸収材料とバリヤ材料とのエッチング速度の間にかなり大きな比が要求される。何故ならば、最終フィルター中に残されるべきであるバリヤ層の領域に穿孔発生の危険を伴わずに、吸収層の露出領域を全て除去することが必須であるからである；実際、バリヤ層は通常、吸収層より薄い。

【0020】本方法に使用される基体は単に、フィルターのための担体であってもよく；たとえば、基体はプラスチックシートであってもよく、その上に形成されたフィルターは容易に取り扱うことができ、そしてその最終位置に配置することができる。しかしながら、本方法は固体イメージ装置の感光性表面上にその場でフィルターを形成するのに特に適するので、本方法に使用される基体は望ましくは、固体イメージ装置、好ましくは、電荷結合素子、電荷注入素子、またはフォトダイオードアレイである。

【0021】本方法に使用される吸収材料は下層の基体に接着し、かつ第一組のエッチング条件下では反応性イオンエッチング抵抗性であるが第二組のエッチング条件下では反応性イオンエッチング感受性であることを条件に、既知の吸収材料のいずれでもよい。望ましくは、吸収材料は金属イオンを本質的に含有しない。何故ならば、通常、金属イオンはイオンエッチング中に望ましくない灰分を生じ、その灰分は基体に付着し、そしてフィルターの光透過性を妨害するからである。

【0022】代表的には、吸収材料はポリマーの中に染料材料を含有して成る。（ここに使用される用語「染料」は適切な基体に適用されたときに、染料含有層を通してその基体によって受容される電磁放射線の量に変化を生じさせるあらゆる材料を意味する。従って、人間の目に認識されるような固有の着色化合物である染料の他に、ここに使用される用語「染料」は基体によって受容される不可視電磁放射線だけを変動させる材料、例えば、赤外領域や紫外領域で吸収する材料を包含する）。ポリマーは適切な反応性イオンエッチング特性を有するあらゆるフィルム形成性ポリマー、たとえば、ポリエステル、ポリアミド、またはノボラック樹脂であってもよい。吸収材料は代表的には溶液から適用され、そして、染料との混合およびその後の本方法で吸収材料を構成するための適用に適するポリエステル樹脂の溶液は商業的に入手可能であり；たとえば、米国07860ニュージャージー州ニュートン、クリントンストリート44-50のフューチャーレックス（Futurex）によってフューチャーレックスPCI-1500Dの名称で販売されている材料は本方法で良好な結果を与えることが判明した。吸収材料の溶液は浸漬、吹き付け、スピン塗

9

布、またはその他の通常の方法によって基体上に塗布される。塗膜が溶剤の除去によって乾燥されると、基体への塗膜全体の良好な付着が得られる。

【0023】吸収層の厚さは使用される染料の吸光係数、存在する染料の割合、およびフィルターに要求される光学濃度によって勿論変動するが、一般に、吸収層は望ましくは約1～約5 μ 、好ましくは約2～約3 μ の範囲の厚さを有する。過度に厚い吸収層は少なくとも固体イメージ装置の上に形成されるフィルターにおいては回避されるべきである。何故ならば、かかる厚い吸収層を通しての光の斜め透過は固体イメージ装置の解像力を劣化させるからである。

【0024】吸収材料の中に使用される染料はカラーフィルターの製造分野で知られているもののどれであってもよく；無金属のソルベント染料が好ましいが、その他の染料も使用できる。フィルター作製中またはその後で、染料が晶出したり、凝集したり、またはそうでなくとも吸収材料を不均質にしたりすることがないように、染料は勿論ポリマーと相溶性でなければならない。また、本方法の第一の反応性イオンエッチング工程でバリア層の露出部分がその下の吸収材料の除去なしでエッチング除去されることができるよう、吸収材料はバリア材料を食刻する反応性イオン食刻剤に抵抗性であるようなものでなければならない。大抵の有機ポリマーはこの要求を満足する。

【0025】先に言及したように、本方法は特に、青色光吸収性の黄色、緑色または赤色染料を用いて有効である。何故ならば、本方法は通常の436nmの光によるフォトレジスト材料の露光を、黄色染料によるこの光の吸収を伴わずに、可能にするからである。

【0026】従来の方法同様、基体に吸収材料を塗布した後に、その上にバリア層を形成する前に吸収層を安定化することが通常必要であるか又は望ましい。かかる安定化は加熱硬化（代表的には、吸収材料を200℃またはそれ以上にベーキングすることによる）によって、または交叉結合（この場合、代表的には紫外線硬化性樹脂が吸収材料の中に使用されており、そして基体は吸収材料を塗布された後に、200℃またはそれ以上でベーキングされ、それからポリマーを交叉結合するために紫外線でフラッド露光される）によって行われてもよい。

【0027】本方法に使用されるバリア材料はたとえば上記のオウツレーやバラシュザックやアンダーヒルの論文に記載されているような従来知られている通常のバリア材料（ときには「中間塗膜」と称されている）のどれであってもよい。好ましくはバリア材料は珪素系である。何故ならば、かかる珪素系材料は有機吸収材料を容易に食刻しない含フッ素食刻剤によって容易に食刻されるからである。適する珪素系材料はポリシラン、ポリシロキサン、有機珪素化合物、シリカ、窒化珪素、およびそれらの混合物を包含する。かかる珪素系材料は商業的

(6)

特開平4-234706

10

に入手できる；たとえば、米国07860ニュージャージー州ニュートン、クリントンストリート44-50のフューチャーレックスによってフツレックスICI-200の名称で販売されている材料（これは珪素系材料を溶剤中に含んでいる）は本方法で良好な結果を与えることが判明した。

【0028】バリア層は望ましくは約0.2～約1 μ の範囲の厚さを有している；約0.2 μ 未満では、均一な塗膜を確保することが難しく、厚すぎる場合には、バリア層は長い第一の反応性イオンエッチング工程を必要とする。バリア材料は通常的手法、たとえば、プラズマ付着または湿式スピン塗布によって付着させられてもよい。バリア層からの溶剤の除去は通常、ベーキングによって行われ；たとえば、フツレックスICI-200に関しては、対流空気炉内で200℃で15分間またはホットチャック上で200℃で30秒間の単一ベーキングが推奨される。

【0029】本方法に使用されるフォトレジスト材料は望ましくはポジティブ型フォトレジストである。何故ならば、固体イメージ装置の上にフィルターを形成するために要求される小さなラインまたはドットピッチでは、ネガティブ型フォトレジストはフォトレジストの膨張によって生じる問題に弱いからである。用語「ポジティブ型フォトレジスト」はここでは、その乾燥された状態で、適切な波長の放射線に露出されたときに、未露光領域よりも現像剤組成物中により可溶性になる組成物を称するために使用されている。対称的に、ネガティブ型フォトレジストは現像剤組成物中に本来可溶性であり、そして露光によって交叉結合または硬化して露光領域ではより可溶性でなくなる。ポジティブ型フォトレジスト組成物は一般に、通常、置換ナフトキノンジアジト化合物である増感剤または光活性化化合物との組合せで使用されるフェノールホルムアルデヒドノボラック樹脂である。ナフトキノ増感剤はアルカリ性水溶液中でノボラック樹脂に対して溶解速度抑制剤として作用する。しかしながら、放射線に露出されると、疎水性材料である増感剤は樹脂のための溶解速度抑制剤としてのその機能がフォトレジストの露光領域のための溶解速度促進剤に変換する構造転位を受ける。

【0030】本発明においては、光活性化化合物の量は臨界的でない。光活性化化合物の具体的量は必要とされるスピードまたはコントラストに関連して選択される。具体的なポジティブ型フォトレジストは臨界的でなく、そして商業的に入手可能なフォトレジストが便利に使用できる。通常の樹脂/光活性化化合物の組成物は2つの成分が混合または化学結合している状態で乾量で約80～85重量%の樹脂と乾量で15～20重量%の光活性化化合物からなる。フォトレジスト組成物中には、可塑剤、接着促進剤、界面活性剤などを包含するその他の通常の添加剤が任意的に使用されていてもよい。本方法に使用され

11

る市販のフォトレジスト材料の例はオリン・ハント・スペシャリティ・プロダクツ (Olin Hunt Specialty Products) 社のウェイコート (Waycoat) HPR204 ポジティブ型フォトレジストおよびシップレイ (Shiple) コーポレーションのシステム8フォトレジストを包含する。

【0031】用語「現像剤」および「現像」はここでは、フォトレジスト分野において露光済みフォトレジスト層のより可溶性の領域 (ポジティブ型フォトレジストでは露光領域、ネガティブ型フォトレジストでは非露光領域) を除去する通常の組成物およびプロセス工程を意味するために使用されている。一般に、ポジティブ型フォトレジストのための現像剤はアルカリ性水溶液、たとえば、水酸化ナトリウムやその他の水酸化アルカリ金属または水酸化第四アンモニウムの溶液である。

【0032】本方法に使用されるフォトレジストは、現像後にフォトレジスト材料の残留領域が第一組のエッチング条件下では反応性イオンエッチング抵抗性であるが、第二組のエッチング条件下では反応性イオンエッチング感受性であるように、選択されなければならない。

【0033】フォトレジスト層の要求された領域が除去され、それによってフォトレジストの除去領域の下層のバリア層の領域を露出させた後に、被覆基体全体が第一組のエッチング条件下で反応性イオン食刻剤を施される。この第一のエッチング工程はバリア層の露出領域を除去するが、その下の吸収層の領域を除去しない。このエッチング工程によって除去されたバリア層の領域が先に除去されたフォトレジスト層の領域に正確に順応することを確保するには、食刻は基体の面に対して実質的に垂直な方向に行われるはずである低圧方向性プラズマ食刻を使用して行われることが好ましい。珪素系バリア材料を使用する場合には、第一組のエッチング条件は望ましくはフッ素系エッチング剤、好ましくは、六フッ化硫黄や三フッ化窒素の使用を包含する。エッチング温度、圧力など、および使用装置は通常のものであり、そして市販のバリア材料たとえば先に挙げたツツレックス IC I-200 を使用する場合には、通常、製造元は最適性能に必要なエッチング条件を記載している。

【0034】バリア層の露出領域が第一エッチング工程で除去された後に、被覆基体全体は第二組のエッチング条件下の第二エッチング工程を受けて、第一エッチング工程中に除去されなかったフォトレジスト層の領域が除去され、かつ、第一エッチング工程中に露出された吸収層の領域も除去される。理論的には、これら2つの除去操作は分離して行うことができるが、実際には、単一操作で両方を除去することが便利である。何故ならば、大抵のフォトレジストおよび大抵の吸収材料は両者とも有機ポリマーを基本としているので、同一タイプのエッチング剤によるエッチングに感受性であるからである。有機フォトレジストおよび吸収材料が使用される場合に

(7)

特開平4-234706

12

は、第二組のエッチング条件は望ましくは酸素の使用を包含する。先に説明したように第一エッチング工程のそれに似た理由で、第二エッチング工程は望ましくは低圧方向性プラズマ食刻である。

【0035】既に言及したように、本方法による単色フィルターの形成の後に、異なる染料を包含する吸収材料を用いた一つまたはそれ以上の追加のカラーの付着が、本方法の工程を繰り返すことによって、または米国特許第4,808,501号の方法を使用することによって行われてもよい。後者の手法が使用された場合には、好ましくは、黄色染料を本方法で使用し、そしてシアン染料またはシアンとマゼンタ両染料どちらかが米国特許第4,808,501号の方法によって付着させられる。単に黄色染料とシアン染料を使用した場合には、これら染料によって覆われる領域は好ましくは重なり合っており、そうすることで単に2つの染料を使用して3色フィルターが効率的に製造される。

【0036】従って、本発明はフォトレジストの露光波長で強く吸収する染料の使用を採用することができ、高品質のフィルターを製造することができ、しかも容易に入手可能な材料の使用を採用するフィルターの作製方法を提供する。

【0037】次に、本発明の好ましい態様を記載するが、それらは本発明に使用される好ましい材料、条件、および手法の詳細を示すための単なる例示であり、図面を参考に説明する。

【0038】図1A~図1Dは基体10すなわち固体イメージ装置の上に単色フィルターを形成する本発明の方法における各ステージでの概略断面図である。図1Aに示されている構造物を作るためには、黄色染料を含有する吸収材料を基体10に塗布することによって吸収層12を形成する。次に、吸収層12の上に重ねて、バリア材料のバリア層14を塗布する。最後に、バリア層14の上に重ねて、ポジティブ型フォトレジストからなるフォトレジスト層16を塗布する。

【0039】次に、フォトレジストを像露光し、そして通常の仕方で現像してその露光領域を除去し、そしてこれらフォトレジストが除去された領域によって隔離されているフォトレジストの「島」16Y (図1Bに示されている) を生じる。島16Yのサイズおよび形状は最終フィルター中に存在するであろう黄色染料に対応し、従って、異なる色の平行ストライプを有するフィルターが要求される場合には長いストライプの形態であってもよいし、または異なる色のドットのマトリックスを有するフィルターが要求される場合には離散ドットの形態であってもよい。図1A~図1Dに示されているプロセスは異なる色の平行ストライプを有する3色フィルターの製造を意図しており、従って、島16Yは図1Bの面に垂直に延びた長いストライプの形態であり、そして個々のストライプ16Yの幅の2倍の領域によって隔離され

13

ている。フォトレジストの露光領域の除去はその下のバリヤ層14の領域を露出させる。

【0040】次に、図1Cに矢印18で指示されているように、被覆された固体イメージ装置10は、上のフォトレジスト層が除去されているバリヤ層の露出領域を食刻するが、その下の吸収層12またはフォトレジストの島16Yを実質的に食刻しない第一組のエッチング条件を使用する。固体イメージ装置の面に垂直な方向の第一の低圧方向性プラズマ食刻を受ける。この第一エッチング工程の結果、フォトレジストの島16Yの下にバリヤ材料の島14Yが形成され、そして残余部分のバリヤ層は除去されてしまい、それによって、その下の吸収材層12の部分が露出する。

【0041】被覆された固体イメージ装置10は第一エッチング工程の後に、第二の低圧方向性プラズマ食刻を受ける。やはり、食刻は図1Dの矢印20によって指示されているように固体イメージ装置の面に垂直な方向に向けられるが、吸収層12の露出領域と残留しているフォトレジストの島16Yを食刻する第二組のエッチング条件を使用して行われる。得られた構造物は、図1Dに示されているように、上にバリヤ材料の島14Yが存在している黄色の吸収材料の島12Yを有する完成した単色フィルターである。

【0042】こうして形成された単色（黄色）フィルターは図2A～図2Dに示されているように本発明の反応性イオンエッチング方法を使用して多色フィルターを製造するように変更されてもよい。図2Aに示されているように、図1Dのフィルターの上には、吸収層12の中に黄色染料とは異なる色の染料を含有する第二吸収層12'が付着されている；説明のために、第二吸収層12'はシアン染料を含有しているものとする。シアン吸収層12'の上面には、バリヤ層14'およびフォトレジスト層16'が塗布されており、これら層はそれぞれ、図1Aに示されている層14および16と同じ組成のものである。

【0043】フォトレジスト層16'は露光され、そして現像されて、図2Bに示されている構造物を生じる。ここでは、フォトレジストの島16Cは残留しており、これら島16Cは黄色吸収材料の島12Yから横方向に追い払われており、そして隣接島12Y間の間隔の半分を占めている。第一の反応性イオンエッチング工程は図2Cに示した構造物を生じ、そこでは、バリヤ層14'の露出部分は除去されてバリヤ材料の島14Cがフォトレジストの島16Cの下に残っている；黄色フィルター要素の作製中に生じたバリヤ材料の島14Yは除去されないことを留意されている。何故ならば、これら島14Yは第一エッチング工程で攻撃されないシアン吸収層12'によって覆われているからである。最後に、第二の反応性イオンエッチング工程は図2Dに示されている構造物を生じ、そこでは、シアン吸収材料の島12C

14

は黄色吸収材料の島12Yに平行に延びて存在し、そしてバリヤ材料の島14Cを被っている。吸収材料の島12Yとバリヤ材料の島14Yからなる元の黄色フィルター要素は平行なシアンフィルター要素の形成によって影響されない。

【0044】本方法の工程をもう一度繰り返すことによって、バリヤ材料の島14Mを被ったマゼンタ吸収材料の島12Mからなるマゼンタフィルター要素が、図3に示されているように、黄色フィルター要素とシアンフィルター要素の間の間隙に、形成されることができる。

【0045】図4Aおよび図4Bは、図1Dで作製されたものに似た単色フィルター1Dに第二組のフィルター要素を付加することが上記米国特許第4,808,501号のプロセスによっても可能であることを示す一例である。この態様では、図4Aに示されているように、黄色吸収材料の島12Yはこれら島が間隙幅の2倍になるように図1Dのものより幅広く形成される。ポジティブ型フォトレジストの中にシアン染料を含む組成物が固体イメージ装置の表面全体の上に適用されて、図4Aに示されているようにフォトレジスト/染料層22を生じる。このフォトレジスト/染料層22を露光し、そして現像して図4Bに示されているシアンフィルター要素22Cを生じる。その図に示されているように、シアンフィルター要素22Cは黄色吸収材料の島12Yと一部重なり合っており、それによって3色フィルターを効率的に形成し、この3色は島12Yがシアンフィルター要素22Cと重なり合っていない部分では黄色であり、シアンフィルター要素22Cが島12Yと重なり合っていない部分ではシアンであり、そしてシアンフィルター要素22Cが島12Yと重なり合っている部分では緑色である。シアンフィルター要素22Cが島12Yと重なり合っている部分では、黄色染料層とシアン染料層がバリヤ材料の島14Yによって隔離されている。

【0046】赤-緑-青のフィルターが要望される場合には、図4Bに示されているフィルターは、上記米国特許第4,808,501号の方法によって、図4Bに破線で示されているようにマゼンタフィルター要素22Mの付着によって変更されてもよく、これらマゼンタフィルター要素22Mは黄色の島12Yおよびシアンフィルター要素22Cの両方と重なり合う。得られたフィルターはシアン要素22Cが黄色の島12Yと重なり合っている緑色フィルター要素と、マゼンタ要素22Mがシアン要素22Cと重なり合っている青色要素と、マゼンタ要素22Mが黄色の島12Yと重なり合っている赤色要素を有している。

【0047】＜実施例＞この実施例は本発明の方法によって単色フィルターを作製できたことの一例を示すものである。

【0048】電荷結合素子に、黄色染料を含有するフツレックスPCI-1500D吸収材料を塗布すること

15

は、電荷結合素子を500rpmで回転させながら電荷結合素子の上に吸収材料を分配し、1500rpmで1.5秒間回転させることによって吸収材料を展開し、回転を2800rpmで25秒間継続し、それから250℃の熱板上で30秒間ベーキングすることによって吸収層を安定化させることによって行った。

【0049】吸収層の上面に、フツレックスICI-200からなるバリヤ層を付着させることは、電荷結合素子を500rpm回転させながらバリヤ材料を分配し、1500rpmで1.5秒間回転させることによってバリヤ材料を展開し、回転を3000rpmで25秒間継続し、それから200℃の熱板上で30秒間ベーキングすることによってバリヤ層を安定化させることによって行った。

【0050】バリヤ層の上面に、ハント204ポジティブ型フォトレジストからなるフォトレジスト層を付着させることは、電荷結合素子を500rpmで回転させながらフォトレジストを分配し、1500rpmで1.5秒間回転させることによってフォトレジストを展開し、回転を4600rpmで20秒間継続し、それから105℃の熱板上で70秒間ベーキングすることによってフォトレジストを安定化させることによって行った。

【0051】フォトレジストのパターン露光は1400J/m²の水銀のG線を使用して0.38NAで行い、そして露光済みフォトレジストの現像はハント429現像剤を用いて、100rpmで2秒間吹き付け、それから70rpmで3秒間吹き付け、14秒の滞留時間の間回転を停止し、300rpmで10秒間洗浄し、そして最後に3000rpmで10秒間回転乾燥することによって行った。それから、電荷結合素子は105℃で60秒間ハードベーキングされた。

【0052】2つの反応性イオンエッチング工程はプラズマサーム(Plasma Therm)「リースル(RIESL)700」平行プレート反応性イオンエッチング装置を使用して行った。第一組のエッチング条件は20標準cm³/分(sccm/分)のSF₆流速、20ミリの圧力、および50ワットで4.0分間のパワーでの六フッ化硫黄反応性イオンエッチングであり、第二組のエッチング条件は20sccm/分のO₂流速、10ミリの圧力、および300ワットで10.0分間のパワーでの酸素反応性イオンエッチングであった。

【0053】この2つの反応性イオンエッチング工程により、電荷結合素子の表面上には黄色フィルターが付与された。望むならば、別の色の追加のフィルター要素を上記手法によって付与することができる。

【0054】フィルター製造分野の熟練者には、上記の本発明の好ましい態様の多数の変形およびそれらへの追加が本発明の範囲を逸脱することなく可能であることは

(9)

特開平4-234706

16

明かであろう。たとえば、染料含有層のうちの任意の一つまたはそれ以上の層は1種またはそれ以上の染料を含有することや、異なる染料を含有する2つの離隔染料層の複合体であることも、かかる組合せが例えば作製されるフィルターの分光レスポンスを調節するために必要とされる場合には、可能であった。隣接層間の十分な接着性を達成することが困難である場合には、追加の結合層が導入されてもよい。勿論、かかる層が本発明の方法を妨害しない特性たとえばイオン食刻特性を有することを条件とする。また、望むならば、使用中の機械的磨滅や周囲からの損傷からフィルター保護するために完成フィルターの上に保護用オーバーコート層を設けてもよい。

【図面の簡単な説明】

【図1A】本発明の好ましい方法における、基体上に吸収材料とバリヤ材料とフォトレジスト材料を付着させた後のステージの概略断面図である。

【図1B】同方法における、フォトレジスト材料の露光および現像の後を示す概略断面図である。

【図1C】同方法における、第一の反応性イオンエッチングの後を示す概略断面図である。

【図1D】同方法における、第二の反応性イオンエッチングの後の、基体上に形成された完成した単色フィルターを示す概略断面図である。

【図2A】図1Dのフィルターに、本発明の反応性イオンエッチング法を使用して第二の色を付加する方法における、吸収材料とバリヤ材料とフォトレジスト材料を付着させた後のステージの概略断面図である。

【図2B】同方法における、フォトレジスト材料の露光および現像の後を示す概略断面図である。

【図2C】同方法における、第一の反応性イオンエッチングの後を示す概略断面図である。

【図2D】同方法における、第二の反応性イオンエッチングの後の、完成した多色フィルターを示す概略断面図である。

【図3】本発明の反応性イオンエッチング法を使用して形成された3色フィルターの概略断面図である。

【図4A】本発明のハイブリッド方式を使用して図1Dのフィルターに第二の色を付加する方法における、吸収材料とバリヤ材料とフォトレジスト材料を付着させた後のステージの概略断面図である。

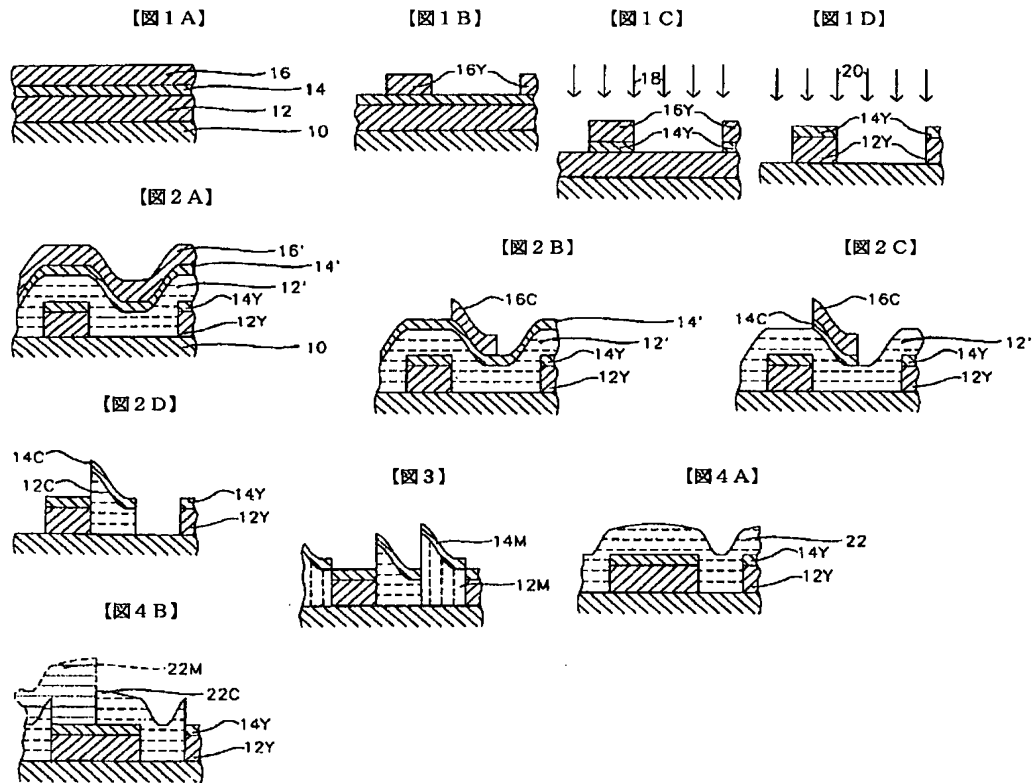
【図4B】同方法における、完成した多色フィルターを示す概略断面図である。

【符号の説明】

- 10 基体
- 12, 12', 22 吸収層
- 14, 14' バリヤ層
- 16, 16' フォトレジスト層
- 18 第一エッチング
- 20 第二エッチング

(10)

特開平4-234706



フロントページの続き

(72)発明者 スチーブン エフ. クラーク
 アメリカ合衆国マサチューセッツ州ノース
 アンドパー、ベイ ステイト ロード
 129